

BREVET D'INVENTION

P. V. n° 140.822

N° 1.565.512

Classification internationale : C 08 g 53/00

Procédé de production d'articles en polypivalolactone.

Société dite : SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V. résidant aux Pays-Bas.

Demandé le 22 février 1968, à 14^h 40^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 24 mars 1969.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 18 du 2 mai 1969.)

(Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 24 février 1967, sous le n° 8.861/1967, au nom de la demanderesse.)



La présente invention concerne un procédé de production d'articles de qualité supérieure en polypivalolactone à peu près non étirée contenant un agent d'amorçage de cristallisation, et les articles de qualité supérieure ainsi obtenus.

Dans le brevet français n° 1.454.852, par exemple, il a été décrit que des articles, tels que des fils, des fibres, des rubans, des pellicules et des articles pour usage domestique, peuvent être produits à partir de compositions comprenant de la polypivalolactone. Habituellement, les fibres, les rubans et les pellicules seront étirés « à froid », de façon à donner un plus haut degré d'orientation aux molécules du polymère et à améliorer ainsi les propriétés de traction. L'invention, toutefois, concerne des articles en polyvalolactone dans un état à peu près non étiré. Ces articles peuvent être obtenus à partir de polyvalolactone en feuilles, en joncs, en fragments, en granules, en poudre, en paillettes, etc., par des opérations de formage comme par moulage et extrusion. Telle qu'elle est utilisée ici, l'expression « à peu près non étiré » indique qu'après l'opération de formage, les articles n'ont pas été soumis à une opération d'étirage ou, plus précisément, à une opération d'étirage telle qu'une dimension quelconque des articles augmente de plus de 10 %. En fait, la polypivalolactone étirée ne peut être obtenue qu'en étirant un article formé de polypivalolactone. Tel qu'il est utilisé ici, le terme « étirage » exclut la déformation par compression.

On a maintenant trouvé que les propriétés d'articles en polypivalolactone à peu près non étirée peuvent être améliorées par un traitement thermique ultérieur, en particulier les propriétés d'extensibilité et de résistance au

choc, mais aussi la dureté, la température de ramollissement, l'absorption d'eau et la résistance aux solvants. De plus, on a trouvé que cette amélioration est plus prononcée si la polyvalolactone contient un agent d'amorçage de cristallisation.

Selon l'invention, il est prévu un procédé de production d'articles moulés ou extrudés supérieurs en polypivalolactone selon lequel un article moulé ou extrudé en polyvalolactone à peu près non étirée contenant un agent d'amorçage de cristallisation ayant une grosseur de particules de pas plus de 5 microns (quand cet agent a été introduit par malaxage et tel qu'il est présent dans le pivalolactone) est recuit sans déformation autre que la contraction à une température comprise entre 140 et 230 °C, de préférence entre 160 et 200 °C.

Tel qu'il est utilisé ici, le terme « polypivalolactone » désigne un polyester linéaire consistant essentiellement en mailles d'ester de la formule $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-$. De préférence, la polypivalolactone est un homopolymère de pivalolactone. Au lieu de l'homopolymère, toutefois, on peut utiliser aussi des copolymères ou des mélanges de polymères contenant au moins 75 moles pour cent des mailles d'ester dérivées de la pivalolactone. Des constituants copolymères utilisables sont ceux dérivés de bêta-lactones, comme la bêta-propiolactone, l'alpha, alpha-diéthyl - bêta - propiolactone et l'alpha - méthyl - alpha - éthyl - bêta - propiolactone. Des mélanges de polypivalolactone avec pas plus de 25 moles pour cent d'autres polymères, tels que des polyamides comme le Nylon 6,6 et le Nylon -12, ou des polyesters comme le téréphtalate de polyéthylène, sont utilisables aussi. Evidemment, des additifs classiques, tels que des colorants, des

pigments, des charges, des stabilisants, des anti-oxydants, etc., peuvent être présents dans les articles.

Il est avantageux que la polypivalolactone utilisée dans le moulage ou l'extrusion des articles possède une masse moléculaire relativement élevée, c'est-à-dire que le nombre limite de viscosité (LVN) sera en général au-dessus de 0,75 dl/g (mesuré dans l'alcool benzylique à 135 °C), de préférence au-dessus de 2,0 dl/g. Le LVN est donné par la formule :

$$LVN = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)$$

$c \rightarrow 0$

où η_{sp} représente la viscosité spécifique et c la concentration de la polypivalolactone dans l'alcool benzylique en grammes par 100 cm³.

Il a été déjà été établi que plus les particules de l'agent d'amorçage de cristallisation utilisés sont petites, meilleur sera l'amorçage de la cristallisation d'un polymère. Les agents d'amorçage de cristallisation utilisés selon la présente invention à raison de moins de 2 % en poids (par rapport à la polypivalolactone) ont en général une grosseur de particules ne dépassant pas 5 microns, de préférence ne dépassant pas 1 micron. On a obtenu de très bons résultats avec des agents d'amorçage de cristallisation ayant une grosseur de particules de moins de 30 millimicrons.

Si on utilise de plus hautes concentrations d'agents d'amorçage de cristallisation, leur grosseur de particules peut être supérieure, la valeur de d/c n'étant pas supérieure à 5 microns, de préférence pas supérieure à 1 micron, où d indique la plus grande dimension moyenne de la particule en microns et c la concentration de l'agent d'amorçage de cristallisation en pourcentage en poids, par rapport à la polypivalolactone. Il est avantageux d'utiliser des agents d'amorçage de cristallisation qui ont des cristaux aciculaires.

En général, on peut utiliser des agents d'amorçage de cristallisation qui ont un point de fusion au-dessus de 200 °C, de préférence au-dessus de celui de la polypivalolactone, qui est compris entre 240 et 250 °C. En fait, l'agent d'amorçage utilisé aura un point de fusion au-dessus de la température de recuit utilisée. Des agents d'amorçage utilisables sont, notamment, des poudres fines de métaux, comme d'aluminium, de plomb et la poudre de cuivre électrolytique ; des substances inorganiques comme le graphite, le noir de carbone, les fibres de verre, l'amiante, la magnésie, la silice, l'oxyde de zinc, le dioxyde de titane, le sulfate de baryum, le carbonate de calcium ou de sodium, le disulfure de molyb-

dène, le monosulfure de cobalt, le sulfure de fer (II), le disulfure de tungstène, le tungstate de calcium, des halogénures de métaux alcalins comme le chlorure de sodium et le fluorure de lithium, le talc, l'argile, le coronène ; des pigments, comme le flavanthrène des sels métalliques de pigments azoïques sulfonés et la quina-cridone.

Des agents d'amorçage préférés sont :

a. Des sels de la formule MeX , dans laquelle X représente un halogène d'un nombre atomique d'au moins 17 ou l'azote et Me représente un métal alcalin ou le bore ;

b. Des sels de métaux mono-, bi- et trivalents et d'acides organiques qui contiennent un groupement hydroxyle acide fixé sur un atome de carbone aromatique au moyen d'un groupement ayant la structure —Y— , où Y représente un



atome de carbone, de soufre ou de phosphore ;

c. La silice.

Les composés appartenant à la catégorie a. ci-dessus sont le nitrure de bore et les chlorures, bromures et iodures de métaux alcalins, parmi lesquels les chlorures de sodium et de potassium sont particulièrement recommandés. Dans cette catégorie, le nitrure de bore semble avoir la plus forte action d'amorçage de cristallisation.

Comme spécifié ci-dessus, les composés de la catégorie b. comprennent des sels d'acides organiques contenant un groupement O qui est relié

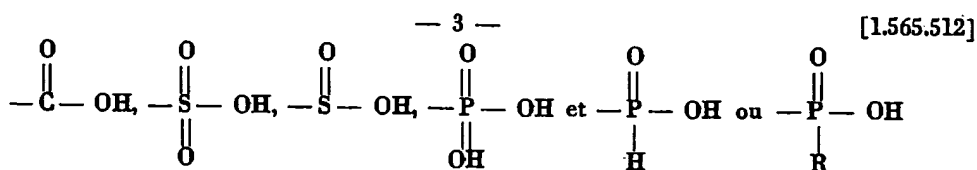


d'un côté à un groupement hydroxyle acide et de l'autre à un atome de carbone aromatique. Pour simplifier, l'atome Y dans la formule ci-dessus a été représenté comme étant tétravalent seulement, une cinquième ou une sixième liaison de valence possible ayant été omise. Toutefois, ceci ne doit nullement être considéré comme restrictif. Dans le cas où la lettre Y représente un atome de soufre, cet atome peut être tant tétravalent qu'hexavalent. Dans le cas où Y est un atome de phosphore, il s'agit du phosphore pentavalent. Comme résultat, le groupe des acides organiques comprend : des acides carboxyliques, des acides sulfoniques, des acides sulfiniques, des acides phosphoniques et des acides phosphiniques, dans lesquels le groupement hydroxyle acide fait donc partie des structures respectives :

(Voir formule page suivante)

dans lesquelles le groupement R peut être un radical d'hydrocarbure, par exemple un groupement alcoyle ou aryle.

Sont particulièrement utilisables parmi les



composés de la catégorie *b.*, les sels d'acides carboxyliques, d'acides sulfoniques et d'acides phosphiniques contenant le groupement indiqué ci-dessus, avec un atome d'hydrogène lié directement au phosphore.

Parmi les sels carboxyliques, en particulier les sels d'acides contenant un groupement carboxyle fixé sur un noyau aromatique comme un noyau de naphthalène ou de benzène ont une action intéressante d'amorçage. Plus particulièrement, les sels d'acides benzène carboxyliques qui comportent comme substituant un groupement alcoyle tertiaire ou un groupement carboxyle qui peut être estérifié ou non se sont révélés d'excellents agents d'amorçage. Des exemples de tels sels actifs sont les sels de l'acide *p*-terbutylbenzoïque, de l'acide phtalique, de l'acide tétrachlorophtalique et les sels d'esters mono-alcoylliques de l'acide phtalique et de l'acide tétrachlorophtalique.

Parmi les sels sulfoniques, en particulier les sels dérivés d'acides naphthalènesulfoniques peuvent être mentionnés comme des agents d'amorçage efficaces. Des exemples de tels sels utilisables sont les sels de l'acide naphthalène-1-sulfonique et de l'acide naphthalène-2-sulfonique.

Les métaux mono-, bi- ou trivalents dans les sels d'acides organiques mentionnés ci-dessus sont en premier lieu les métaux alcalins et alcalino-terreux, parmi lesquels on préfère spécialement le potassium, le sodium et le baryum. Il y a lieu de noter aussi que les sels de métaux d'acides organiques dont il s'agit ci-dessus sont exclusivement les sels neutres.

Des agents d'amorçage utilisables aussi sont les colorants connus sous les noms suivants :

Indanthrene Yellow G (appelé aussi Flaven-
threne) :

Indanthrene Blue 5G ;

Alizarine Red S ;

Cu-phtalocyanine ;

Cinquasia Red B ;

PV Fast Orange GRL.

Ils possèdent une activité d'amorçage modérée ou bonne sur la polypivalolactone.

Les formules chimiques des composés sont données ci-dessous :

(Voir formules page suivante)

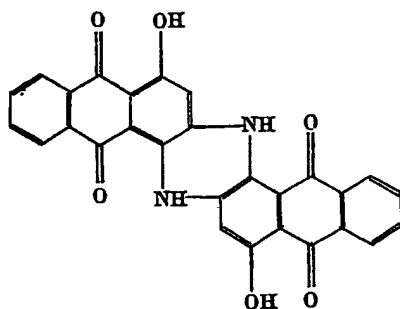
Les quantités dans lesquelles les agents d'amorçage sont présents dans les compositions selon l'invention sont comprises habituellement

entre 0,0001 et 5 pour cent en poids ou plus, par rapport au poids de polypivalolactone. Des quantités de 0,01 à 2 pour cent en poids sont préférées.

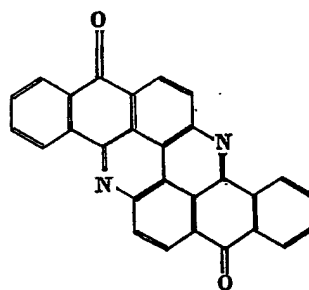
L'agent d'amorçage peut être incorporé dans la polypivalolactone par addition de l'agent à la pivalolactone à polymériser. Il est possible aussi, toutefois, d'ajouter l'agent d'amorçage à la matière polymère, c'est-à-dire à la polypivalolactone en poudre, en granules, en fragments, etc., avant ou pendant l'opération de formage. De préférence, l'agent d'amorçage est mélangé à sec avec la poudre de polypivalolactone, par exemple dans un mélangeur Banbury, après quoi, si on le désire, la poudre mélangée peut être extrudée en fragments ou en pastilles.

Le façonnage des articles à partir de la poly-pivalolactone contenant l'agent d'amorçage peut s'effectuer d'une manière quelconque connue à cet effet, pourvu que l'article ne soit pas étiré « à froid », c'est-à-dire étiré à des températures au-dessous de 230 °C environ. Ainsi, des articles peuvent être formés par moulage par compression ou injection ou par extrusion. Une méthode de moulage par compression consiste, par exemple, dans le formage ou le forgeage « à froid » de la polypivalolactone (poudre, pastille, feuille, etc.), dans une presse à des températures de 0 à 235 °C. Si on le désire, les articles moulés ou extrudés peuvent être usinés avant le recuit, par exemple par découpage, perçage, sciage ou meulage.

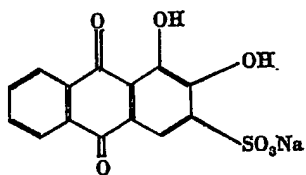
Le recuit de l'article est effectué sans déformation autre que la contraction, soit en traitant thermiquement l'article dans un four à recuire ou un bain, soit en maintenant l'article moule pendant une fraction de minute à plusieurs heures dans le moule à une température comprise entre 140 et 230 °C. Si on le désire, les articles peuvent être soumis à des cycles alternés de refroidissement et de recuit. On a trouvé que l'on peut obtenir de très bonnes propriétés pour la polypivalolactone si le traitement de recuit est effectué dans des conditions telles que l'homopolymère de pivalolactone (sans charge) atteigne une masse volumique d'au moins 1,175 g/cm³, de préférence d'au moins 1,19 g/cm³. Le laps de temps durant lequel l'opération devra être poursuivie avant qu'on arrive à la masse volumique désirée dépendra de la température de recuit. En général, le recuit durera d'une fraction de minute à 12 heures ou plus, de



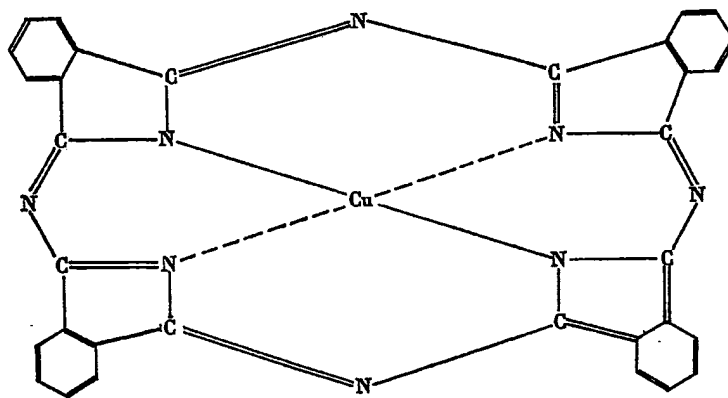
Indanthrene Blue 5G



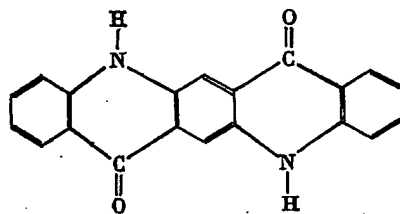
Indanthrene Yellow G (Flavanthrene)



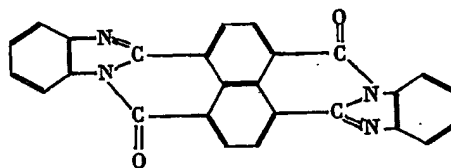
Alizarine Red S



Copper phthalocyanine



Cinquasia Red B



PV Fast Orange GRL

préférence de 0,5 à 30 minutes. Plus la température est élevée, plus la durée du recuit peut être courte.

Habituellement, la combinaison optimale de temps de recuit et de température est déterminée expérimentalement pour un type particulier d'article, et dépendra notamment de l'épaisseur et de la forme de l'article. On a trouvé que des conditions minimales de recuit sont les suivantes : 1/4 de minute à 230 °C, 1 minute à 180 °C, 30 minutes à 160 °C et 3 heures à 140 °C.

Suivant le milieu de recuit utilisé, on utilise des unités de chauffage différentes. Quand on utilise des bains liquides, ces unités consistent habituellement en réservoirs ou cuves remplis d'eau, d'huiles ou de cires. Quand on utilise un milieu de chauffage gazeux, des fours à circulation de gaz se sont révélés utilisables. Un milieu non oxydant comme la vapeur d'eau, l'azote ou l'anhydride carbonique peut être utilisé aussi bien que l'air. Habituellement, dans un compartiment du four, le gaz est chauffé à la température nécessaire, puis il passe dans un autre compartiment dans lequel l'article est recuit. Après le recuit, une méthode appropriée pour un refroidissement lent et progressif est normalement prévue, de préférence à une vitesse de refroidissement de moins de 15 °C par minute.

On a obtenu aussi de bons résultats en utilisant un milieu liquide de recuit, comme une huile d'hydrocarbures distillant à de hautes températures, une graisse ou une cire ; des huiles synthétiques comme des perfluoro-hydrocarbures, des huiles de silicones, des éthers et esters de

glycols, etc. Normalement, ces huiles ont un point initial de distillation d'au moins 250 °C ainsi qu'une stabilité suffisante.

Exemples. — Des feuilles de 90 × 50 × 1 mm sont moulées par compression à 270 °C avec un temps de compression à partir de polymères polypivalolactones A et B ayant un nombre limite de viscosité de 2,8 et 2,3 dl/g, respectivement, mesuré dans l'alcool benzylique à 135 °C. Toutes les feuilles sont trempées dans l'eau, tandis que certaines d'entre elles reçoivent divers traitements thermiques ultérieurs. On effectue le recuit dans un four à air. Les polymères contiennent 0,1 phr (parties pour 100 parties de polymère) du sel de sodium de l'acide alpha-naphtalène-sulfonique comme agent d'amorçage et 0,05 phr de disulfure de tétraméthylthiuram et 0,2 phr de phosphite de tris(nonylphényle) comme stabilisants. Dans des buts de comparaison, on forme aussi des feuilles de la même manière à partir de polymères ne contenant pas d'agent d'amorçage. En courbant manuellement à 90° des bandes découpées des feuilles, on détermine la résistance à la flexion. Sur des éprouvettes en forme d'haltères découpées des feuilles, on effectue des mesures de résistance à la traction. Dans les exemples 11 et 12, on utilise des éprouvettes en forme d'haltères qui ont été préparées par moulage par injection à 270 °C avec une température du moule de 75 °C et une durée du cycle de 5 à 10 secondes. Les résistances au choc par traction sont déterminées selon la norme ASTM D 1822. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant.

TABLEAU

Expérience	Polymère	Traitement ultérieur de la feuille	Masse volumique	Résistance à la flexion	Résistance à la traction kg/cm ²	Allongement à la rupture %	Résistance au choc par traction kgcm/cm ²
1	B/U	Aucun	1,170	br	342	6,1	6
2	B/U	60'/225°*	1,202	c.b.b.	365	5,5	—
3	B**/N	Aucun	1,172	br	327	6	5
4	B**/N	1'/230°	1,198	c.b.b.	367	16	23
5	A/N	Aucun	1,172	br	377	3	—
6	A/N	15'/125°	1,184	br	386	7,5	—
7	A/N	5'/180°	1,192	c.b.b.	395	19,4	—
8	A/N	60'/200°	1,190	c.b.b.	402	45,8	—
9	A/N	30'/225°	1,194	c.b.b.	387	31,5	—
10	B**/N	90'/225°	1,198	c.b.b.	370	24	110
11	B**/N	Aucun	1,176	c.b.b.	410	13,5	150
12	B**/N	1'/225°	1,201	c.b.b.	380	125	500

N = avec agent d'amorçage
 U = sans agent d'amorçage
 br = la feuille se rompt à la flexion
 c.b.b. = ne se rompt pas à la flexion
 * = feuille recuite à 225 °C pendant 60 minutes
 ** = malaxage du polymère durant l'incorporation de l'agent d'amorçage, réduisant le LVN à 1,70.

RÉSUMÉ

L'invention concerne notamment :

1° Un procédé de production d'articles moulés ou extrudés de qualité supérieure en polypivalolactone, selon lequel un article moulé ou extrudé en polypivalolactone à peu près non étirée contenant un agent d'amorçage de cristallisation ayant une grosseur de particules de pas plus de 5 microns est recuit sans déformation autre que la contraction à une température comprise entre 140 et 230 °C ;

2° Un procédé comme spécifié en 1° et présentant les particularités suivantes, prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. L'article est recuit à une température comprise entre 160 et 200 °C ;

b. La polypivalolactone est un homopolymère polypivalolactone ;

c. La polypivalolactone utilisée dans le moulage ou l'extrusion d'articles a un nombre limite de viscosité de pas plus de 2,0 dl/g, mesuré dans l'alcool benzylique à 135 °C ;

d. L'agent d'amorçage utilisé a la formule générale MeX, dans laquelle X représente un halogène ayant un nombre atomique d'au moins 17 ou l'azote et Me représentent un métal alcalin ou le bore ;

e. L'agent d'amorçage utilisé est le chlorure de sodium ou de potassium ;

f. L'agent d'amorçage utilisé est le nitrure de bore ;

g. L'agent d'amorçage utilisé est un sel d'un métal mono-, bi- ou trivalent et d'un acide organique contenant un groupement hydroxyle acide fixé sur un atome de carbone aromatique au moyen d'un groupement ayant la structure —Y—



dans laquelle Y représente un atome de carbone, de soufre ou de phosphore ;

h. L'agent d'amorçage utilisé est un sel d'acide naphthalène-sulfonique ;

i. L'agent d'amorçage utilisé est le sel de sodium de l'acide alpha-naphthalène-sulfonique ;

j. L'agent d'amorçage utilisé est la silice ;

k. L'agent d'amorçage utilisé est l'un des colorants suivants : Indanthrene Yellow G, Indanthrene Blue 5G, Alizarine Red S, Copper phthalocyanine, Cinquasia Red B et PV Fast Orange GRL ;

l. L'agent d'amorçage est présent à raison de 0,01 à 2 pour cent en poids par rapport à la polypivalolactone ;

m. L'agent d'amorçage utilisé a une grosseur de particules de pas plus de 1 micron ;

n. L'agent d'amorçage utilisé a une grosseur de particules de moins de 30 millicrons ;

o. On continue le recuit jusqu'à ce que la masse volumique de la polypivalolactone soit d'au moins 1,19 g/cm³ ;

p. L'article est recuit pendant une période comprise entre 0,5 et 30 minutes ;

q. On effectue le recuit au moyen d'un milieu gazeux non oxydant ;

r. On effectue le recuit dans une huile d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition d'au moins 250 °C ;

3° Les articles moulés ou extrudés de qualité supérieure en polypivalolactone obtenus par le procédé précité.

Société dite :

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ N.V.

Par procuration :

REGIMBEAU, CORRE & PAILLET